

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000005581 A**

(43) Date of publication of application: **11.01.00**

(51) Int. Cl

B01D 71/02

B01D 69/02

(21) Application number: **10189955**

(22) Date of filing: **19.06.98**

(71) Applicant: **AGENCY OF IND
SCIENCE & TECHNOL**

(72) Inventor: **SUDA HIROYUKI
HARATANI KENJI**

(54) PERMEATION SWITCH TYPE CARBON FILM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To radically change the rate of change of gas permeation coefficient to temp. at a certain temp. by incorporating metallic ion to give critically changing point of the gas permeation coefficient, at which the rate of change of the gas permeation coefficient shows a specific value to temp., to control the use temp.

SOLUTION: The carbon film is produced by incorporating the metallic ion in the base material carbon film. As the metallic ion in such a case, an

alkali metal ion such as lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium or the like or the metallic ion such as Fe, Co, Ni is mentioned. The rate of change in the critical changing point of the gas permeation coefficient is ≥ 50 Barrer/ $^{\circ}\text{C}$, preferably about ≥ 5000 Barrer/ $^{\circ}\text{C}$. And the upper limit is usually about 10000 Barrer/ $^{\circ}\text{C}$. As a result, the carbon film is used as a temp. sensitive permeation switch type separation film (valve) capable of optionally and precisely controlling the pulling out and the supply of a desired gas.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-5581

(P2000-5581A)

(43)公開日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(51)Int.Cl.⁷

B 0 1 D 71/02
69/02

識別記号

5 0 0

F I

B 0 1 D 71/02
69/02

テマコード(参考)

5 0 0 4 D 0 0 6

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属イオンを含有し、温度に対するガス透過係数の変化率が少なくとも50 Barrer/ $^{\circ}\text{C}$ であるガス透過係数の臨界変化点を有することを特徴とする透過スイッチ型カーボン膜。

【請求項2】 該臨界変化点より低い温度のガス透過係数がヘリウムガスに対して1 Barrer以下及び窒素ガスに対して0.01 Barrer以下である請求項1の透過スイッチ型カーボン膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスバリアー性が高く、かつ温度に対するガス透過係数の変化率が急激に変化する変化点を有する透過スイッチ型カーボン膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリマー膜の中には、ある温度で構造変化を起こし、その結果、ガス透過挙動が急激に変化するものが知られている。このようなポリマー膜としては、微細孔水和ゲル膜や、ポリマー／液晶複合膜等がある。微細孔を有するガスバリアー性のカーボン膜は、分子ふるい作用を有し、ガス分子の大きさに応じたすぐれた透過選択性を有する。このカーボン膜の場合、そのガス透過係数は高温になる程増加するが、ある温度で急激に変化するは一般的にはガスバリアー性カーボン膜は、一般的には、ガスの選択性にすぐれ、しかも、耐熱性、耐薬品性等の耐久性にもすぐれたものであることから、温度に対するガス透過係数の変化率が急激に変化し、過酷環境下での使用が可能な透過スイッチ型カーボン膜の開発が要望されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ガスバリアー性カーボン膜において、その温度に対するガス透過係数の変化率がある温度において急激に変化するものを提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、金属イオンを含有したカーボン膜により前記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、金属イオンを含有し、温度に対するガス透過係数の変化率が少なくとも50 Barrer/ $^{\circ}\text{C}$ であるガス透過係数の臨界変化点を有することを特徴とするカーボン膜が提供される。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明で基材として用いるカーボン膜は、微細孔を有するもので、それ自体は従来公知のものである。この基材カーボン膜において、その平均細孔直径は、3~7 Å、好ましくは3~5 Åであり、その孔厚さは、1~500 μm、好ましくは10~150 μm

である。また、その空孔率は、5~50%、好ましくは10~30%である。この基材カーボン膜は、従来公知の方法により製造することができる。例えば、あらかじめ形成した高分子膜を真空中で焼成することによって製造することができる。この場合の高分子膜としては、炭化し得るものであればよく、従来公知の各種のポリマー膜を使用し得るが、得られるカーボン膜の金属イオンとの親和性の点から、ヘテロ原子（N、S、O等）を含有する高分子膜、特に、ポリイミド膜のような含窒素高分子膜が好ましい。焼成温度としては、400~3000 °C、好ましくは600~1000 °Cの温度が採用される。真空としては、10⁻¹トール以下、好ましくは10⁻³トール以下、より好ましくは10⁻³~10⁻⁵トールの真空が採用される。また、真空に代えて、不活性ガス（He、Ar、N₂等）の雰囲気を用いることもできる。

【0006】本発明のカーボン膜は、前記基材カーボン膜中に、金属イオンを含有させることによって製造される。この場合の金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属のイオンや、Fe、Co、Ni等の金属のイオンが挙げられる。カーボン膜中の金属イオンは、金属換算量で、5~50重量%、好ましくは10~40重量%の割合である。この金属イオン含有量が多すぎると、膜の定性が悪化する他、カーボン膜が本来有しているすぐれたガス分離能が低下する等の問題を生じ、一方、少なすぎると、所期の効果が得られなくなる。

【0007】基材カーボン膜に対して金属イオンを含有させる方法としては、金属イオンを含有する有機溶剤中に基材カーボン膜を浸漬し、次いで乾燥する方法を示すことができる。この場合、有機溶媒中の金属イオン濃度は、金属濃度として、10~50 g/リットル、好ましくは20~40 g/リットルである。金属イオンを含有する有機溶媒を好ましく調製するには、その金属イオン源である金属化合物を有機溶剤に溶解し、さらに、その金属イオンに対してキレート形成能を有するキレート形成性有機溶剤を添加混合する。金属化合物を溶解させる非キレート形成性有機溶剤とキレート形成性有機溶剤との使用割合は、特に制約されないが、一般的には、全有機溶剤中、キレート形成性有機溶剤の割合が、70~98重量%、好ましくは85~95重量%となるような割合である。

【0008】金属イオン源としては、有機溶剤に溶解し得る金属化合物であればどのようなものでもよい。このようなものとしては、単体金属の他、例えば、金属の無機酸塩（ハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩等）、金属のカルボン酸塩（酢酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩等）等が挙げられる。非キレート性有機溶剤としては、フェナンスレン、アントラゼン、ナフタレン、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系有機溶剤等の

有機溶剤等が挙げられる。一方、キレート形成性有機溶剤としては、環状エーテル（テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2, 5-ジメチルテトラヒドロフラン等）の他、1, 2-ジメトキシエタン、1-メトキシブタン等が挙げられる。キレート形成性有機溶剤の使用割合は、金属イオンがキレートを形成するのに必要な量以上であればよく、特に制約されない。また、本発明では、前記金属イオンを含有する有機溶剤としては、金属塩を含有するプロピレンカーボネート溶液、エチレンカーボネート溶液、ジエチレンカーボネート溶液等を用いることもできる。

【0009】前記のようにして得られる金属イオンを含むカーボン膜において、その金属イオンは、キレート形成性有機溶剤の種類により有機溶剤とキレート結合した状態で又は結合していない状態で、カーボン膜の透過チャンネル近傍に存在している。本発明の金属イオンを含むカーボン膜において、その金属イオン含有量は、金属換算量で、5～50重量%、好ましくは10～40重量%であり、その平均細孔直径は3～7Å、好ましくは3～5Åである。その厚さは特に制約されないが、通常、1～500μm、好ましくは10～150μmである。また、その空孔率は、5～50%、好ましくは10～30%程度である。

【0010】本発明者らの研究によれば、このようなカーボン膜は、これを室温から徐々に昇温又は高温から徐々に降温させて行くと、ある温度において、そのガス透過係数が急変することが知見された。本明細書中においては、この場合のガス透過係数が急変する点をガス透過係数の臨界変化点と言い、その点の温度を臨界温度という。本発明のカーボン膜の場合、そのガス透過係数の臨界変化点におけるその変化率は、50Barrer/°C以上であり、好ましくは、5000Barrer/°C以上である。その上限値は、通常、10000Barrer/°C程度である。前記臨界変化点以上の高温側では、本発明のカーボン膜のガス透過チャンネルが急激に増大することが確認された。従って、本発明のカーボン膜において、そのガス透過係数が臨界温度で急激に変化する主な原因是、そのカーボン膜のガス透過チャンネルの変化に伴う透過分子の拡散係数の急激な変化によるものと考えられる。また、本発明のカーボン膜は、その臨界変化点より低い温度では、高いガスバリアー性を有し、そのガス透過係数は、例えば、Heガスに対しては1Barrer以下及びN₂ガスに対しては0.01Barrer以下である。なお、前記「Barrer」の単位は、 $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ を示す。

【0011】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0012】実施例1

(1) 基材カーボン膜の形成

厚さ125μmのポリイミド膜（Kaptonタイプ）を10⁻⁵トールの真空中において1000°Cで2時間焼成して基材カーボン膜Aを形成した。このカーボン膜の厚さは100μmであり、その平均細孔直径は3.5Åであった。

【0013】(2) 金属イオンを含む有機溶剤の調製
金属イオン源として金属カリウム4.0重量部をフェナントレン4.7重量部に溶解し、次に、この溶液に2-メチルテトラヒドロフラン91.3重量部を加え、均一に攪拌して溶液Aを得た。

【0014】(3) 本発明カーボン膜の製造

前記溶液A 92.8重量部中に、前記基材カーボン膜7.2重量部を室温で1週間浸漬した後、これを60°Cで60分間乾燥して本発明カーボン膜Aを得た。このカーボン膜A中のカリウムイオン含有量は、金属換算量で、約10重量%であった。

【0015】(4) ガス透過係数の変化率の測定

前記で得た本発明カーボン膜Aを透過セルにセットし、60°Cで真空排気後、He又はN₂のガス透過試験を常法により行った。図1にその結果を示す。図1は、本発明のカーボン膜A（実線a及びb）と基材カーボン膜A（点線c）の透過係数のアレニウス型プロット図を示す。図1において、横軸は1000/T (T: 測定温度) を示し、縦軸は透過係数[Barrer]を示す。また、温度Tはケルビン温度(K)を示す。

【0016】前記金属イオン含有カーボン膜Aの場合、図1からわかるように、その透過係数は約50°Cの点(T_c)で急激に変化する。この点の温度T_cは臨界温度を示す。これに対し、金属イオンを含まない基材カーボン膜Aの場合その透過係数が急激に変化するようなことはない。本発明のカーボン膜Aの透過係数の値が急激に変化する点(T_c)におけるその透過係数の変化率($\Delta R/\Delta T$ 、R:透過係数の値、T: °C)は、50Barrer/°C以上、好ましくは5000Barrer/°C以上である。また、その上限値は、通常、10000Barrer/°C程度である。

【0017】図1からその透過係数のT_cにおける変化率を算出すると、Heガスに対しては、約50Barrer/°Cであり、N₂ガスに対しては、5000Barrer/°Cである。また、臨界温度T_cより10°C低い温度(約40°C)におけるカーボン膜Aの透過係数を示すと、Heガスについては 6×10^{-1} Barrerであり、N₂ガスについては 8×10^{-3} Barrerであり、高いガスバリアー性を有する。なお、前記変化率は、臨界温度T_cより10°C高い温度(T_c+10°C)の透過係数(R²)とT_cより10°C低い温度(T_c-10°C)の透過係数R¹との差△R($\Delta R = R^2 - R^1$)を求め、この△Rを温度間隔△T($\Delta T = (T_c + 10°C) - (T_c - 10°C) = 20°C$)で除することにより

求めたものである。

【0018】

【発明の効果】本発明のカーボン膜は、その使用温度を制御することで、そのガス透過度（又はガス透過係数）を急激に変化させることができることから、所望ガスの抜出しや供給を任意にしかも精度よくコントロールすることができる温度感応性の透過スイッチ型分離膜（バルブ）として利用することができる。本発明のカーボン膜

は、精密な制御が必要とされる反応ガス供給用膜や、バッテリー中に反応ガスが溜って爆発の危険性がある場合のそのガスを外部へ排除するための膜等として有利に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のカーボン膜と基材カーボン膜のそれぞれのガス透過係数のアレニウス型プロット図を示す。

【図1】

